

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **58-029803**

(43)Date of publication of application : **22.02.1983**

(51)Int.Cl.

C08F 2/50

(21)Application number : **56-128406**

(71)Applicant : **MITSUBISHI CHEM IND LTD**

(22)Date of filing : **17.08.1981**

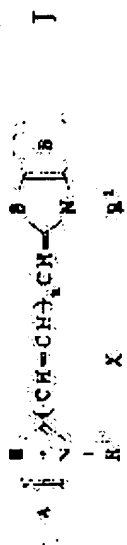
(72)Inventor : **NAGASAKA HIDEKI
TAKAHASHI NORIAKI**

(54) PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: A photopolymerizable composition highly sensitive to light in the visible region, consisting of an addition-polymerizable compound having an ethylenically unsaturated double bond and a photopolymerization initiator system containing a cyanine dye and an s-triazine derivative.

CONSTITUTION: In a photopolymerizable composition consisting of an addition- polymerizable compound having at least one ethylenically unsaturated double bond and a photopolymerization initiator system, which contains a cyanine dye represented by formula I, wherein R1 and R2 are each alkyl, rings A and B are each benzene or a naphthalene ring, X- is an anien and n is 0 or 1, and an s- triazine derivative represented by formula II, wherein R3, R4 and R5 are each alkyl, alkenyl, piperidino, -NR2, -OR, or -SR (where R is H or an alkyl), provided that at least one of these groups is a mono-, di- or trihalogen-substitued methyl group.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

Best Available Copy

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭58—29803

⑬ Int. Cl.³
C 08 F 2/50

識別記号

庁内整理番号
7102—4 J

⑭ 公開 昭和58年(1983)2月22日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑮ 光重合性組成物

東京都世田谷区深沢四丁目32番
7号

⑯ 特 願 昭56—128406

⑰ 出 願 人 三菱化成工業株式会社

⑱ 出 願 昭56(1981)8月17日

東京都千代田区丸の内2丁目5
番2号

⑲ 発 明 者 長坂英樹

大和市つきみ野三丁目12番3号

⑳ 代 理 人 弁理士 長谷川一 外1名

㉑ 発 明 者 高橋徳明

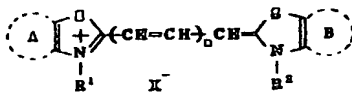
明 細 書

1 発明の名称

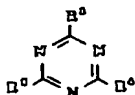
光重合性組成物

2 特許請求の範囲

- (1) エチレン性不飽和二官能基を少なくとも1
個有する付加可能な化合物および光重合
開始系からなる光重合性組成物において、該
光重合開始系が、(a)一般式



〔式中、 R^1 および R^2 はアルキル基を示し、 A
および B は芳香族基を有していてもよいベ
ンゼン環またはナフタリン環を示し、 X^- は陰
イオンを示し、 n は0または1を示す。〕で
表わされるシアニン染料、および(b)一般式



〔式中、 R^3 、 R^4 および R^5 は芳香族基を有して
いてもよいアルキル基またはアリール基、或
いは、アルケニル基、 $-\text{NR}_6$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{SR}$ (こ
こで R は炭素原子、アルキル基を示す。)を
示し、それらのうち少なくとも1つはモノ、
ジまたはトリハロゲン芳香族基を示す。〕
で表わされる。—トリアジン環状体を含有す
ることを特徴とする光重合性組成物。



3 発明の詳細な説明

本発明は光重合性組成物に関するものである。特に可視領域の光源に対し高感度を示す光重合性組成物に関するものである。

従来、光重合系利用の画像形成法は多岐知られており、例えば付加重合可能なエチレン性二重結合を含む化合物と光重合開始剤、さらに所望により用いられる有機高分子結合剤、重合抑制剤、着色剤、可固剤等からなる光重合性組成物を調製し、この光重合性組成物を溶解または分散液となし支持体上に塗布して光重合性組成物の層を設けた感光材料を作成し所望画像を露光して露光部分を重合硬化させ未露光部分を溶解除去することにより硬化レリーフ画像を形成する方法や上述感光材料が少なくとも一方が透明である2枚の支持体間に光重合性組成物を設けたものであり透明支持体側より露光し光による熱収縮の変化を惹起させた後支持体を剥離することにより画像を形成する方法その他光重合性組成物の光によるトナー附着力

(特公昭45-37377)、ヘキサアリアルビミダゾールとp-ジアルキルアミノベンジリデンケトンの系(特開昭47-2528、特開昭48-135293)ヘキサアリアルビミダゾールとインダノンの系(特開昭48-155392)、環状シス-α-ジカルボニル化合物と染料の系(特開昭48-84183)、四機トリアジンとメロシアン色素の系(特開昭48-151034)などの提案がなされてきた。これら技術は殆くは可視光線に対し有効ではあるが、未だその感度向上は充分満足すべきものではなくさらに改良技術が望まれていた。

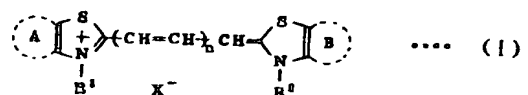
本発明者は、上記従来技術の問題点を改良すべく鋭意検討した結果、特定の組合せから成る光重合開始系を使用することによつて所期の目的が達成されることを見出し、本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明の要旨は、エチレン性不飽和二重結合を少なくとも1つ含有する付加重合可能な化合物および光重合開始系からなる光重合

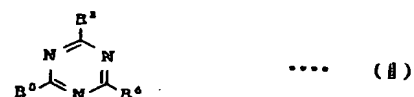
の変化を利用した画像作成方法等がある。か般な方法に應用される光重合性組成物の光重合開始剤としては従来、ベンゾイン、ベンゾインアルカルエーテル、ベンゾフェノン、アントラキノン、ベンジル、あるいはミヒラーケトンなどが用いられてきた。しかしながら、これらの光重合開始剤は400nm以下の紫外線領域の光源に対する光重合開始能力に比較し、400nm以上の可視光線領域の光源に対するそれは極めて低く、従つてそれらを含む光重合性組成物の応用範囲を著しく限定してきた。

可視光線に感応する光重合系に関しては従来いくつかの提案がなされてきた。古くは米国特許第2830,445号によればある種の光源元性染料、例えばローズベンガル、エオシン、エリスロシン、リボフラビン等が効果的な可視光線感応性を有していると報告している。その後改良技術として染料と脂肪族アミンの包含開始系(特公昭44-20189)、ヘキサアリアルビミダゾールとラジカル発生剤および染料の系

性組成物において、感光重合開始系が、(a)一般式



(式中、B¹およびB²はアルキル基を示し、環Aおよび環Bは置換基を有していてもよいベンゼン環またはナフタリン環を示し、N⁺はN⁺イオンを示し、nは0または1を示す。)で表わされるシアニン染料、および(b)一般式



(式中、B¹、B²およびB³は置換基を有していてもよいアルキル基またはアリール基、或いは、アルケニル基、 $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$ 、 $\text{-N}^+\text{R}^1$ 、 -OR^1 、 -SR^1 (ここでR¹は水素原子、アルキル基を示す。)を示し、それらのうち少なくとも1つはモノ、ジまたはトリハロゲン置換メチル基を示す。)で表わされる

。トリアジン誘導体を含むことを特徴とする光重合性組成物に存する。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の光重合性組成物における第1の必須成分である光重合開始系について説明する。光重合開始系は活性光線の照射によりラジカルを発生し後述のエチレン性不飽和結合を有する化合物の付加重合反応をもたらしものである。本発明の光重合開始系は3種類の成分の組合せより成っておりその第1の成分(a)は前記一般式(I)で表わされるシアニン染料である。強度を考慮した組合、前記一般式(I)において、環Δおよび環Dの少なくとも一方が、アルキル基等の置換基で置換されていてもよいナフタリン環であるものが好ましい。

具体的には、例えば、1,1-ビス(3-メチル-2-ベンゾチアゾール)メチンシアニン、1,1-ビス(3-エチル-2-ベンゾチアゾール)メチンシアニン、1-(3-メチル-2-α-ナフトチアゾール)-1-(3-メチル-2-β-ナフトチアゾール)メチンシアニン等が挙げられる。

特に好ましいものとしては、1,1-ビス(3-エチル-2-α-ナフトチアゾール)メチンシアニン、1,1-ビス(3-メチル-2-β-ナフトチアゾール)メチンシアニン等が挙げられる。

前記一般式(I)における対アニオンX⁻としては、例えば、Cl⁻、Br⁻、I⁻などのハロゲン陰イオン、ClO₄⁻、BF₄⁻、PF₆⁻など無機陰イオン、CH₃COO⁻、CH₃SO₃⁻、CH₃SO₃⁻などの有機陰イオンが挙げられるがこれらはいずれも好適に使用できる。

本発明に用いられるシアニン染料は、例えばJ. D. Fendall et al, J. Chem. Soc., 1503, (1959)および、Brooker et al, J. Am. Chem. Soc., 87, 507 (1935)などに記載されている方法に準じて、対応する2-メチルベンゾ(ナフト)チアゾール、2-メチルカプトベンゾ(ナフト)チアゾールを原料に用いて合成できる。

第2の成分(b)は前記一般式(II)で表わされる2-ベンゾチアゾール)メチンシアニン、1-(3-エチル-2-α-ナフトチアゾール)-1-(3-エチル-2-β-ナフトチアゾール)メチンシアニン、1-(3-エチル-2-β-ナフトチアゾール)メチンシアニン、1,1-ビス(3-メチル-2-α-ナフトチアゾール)メチンシアニン、1,1-ビス(3-エチル-2-β-ナフトチアゾール)メチンシアニン、1,1-ビス(3-メチル-2-β-ナフトチアゾール)メチンシアニン、1,3-ビス(3-メチル-2-ベンゾチアゾール)トリメチンシアニン、1-(3-メチル-2-β-ナフトチアゾール)-3-(3-メチル-2-ベンゾチアゾール)トリメチンシアニン、1,3-ビス(3-メチル-2-β-ナフトチアゾール)トリメチンシアニン等が挙げられる。

少なくとも1つのモノ、ジ、トリハロゲン置換メチル基が。トリアジン環に結合した。トリアジン誘導体であり、例えば、若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924, (1969)、米国特許3,982,247号明細書、D. C. Schoof et al, J. Org. Chem., 39, 1527, (1974)に記載の化合物があげられる。具体的には、2,4,6-トリス(トリクロルメチル)-トリアジン、2-メチル-2,6-ビス(トリクロルメチル)-トリアジン、3-フェニル-2,6-ビス(トリクロルメチル)-トリアジン、3-(p-トルフェニル)-2,6-ビス(トリクロルメチル)-トリアジン、2-(2,4-ジクロルフェニル)-2,6-ビス(トリクロルメチル)-トリアジン、3-(p-ブロムフェニル)-2,6-ビス(トリクロルメチル)-トリアジン、2-(p-トリル)-2,6-ビス(トリクロルメチル)-トリアジン、3-(p-メトキシフェニル)-2,6-ビス(トリクロルメチル)-トリアジン、2-ロープロピ

少なくとも1つのモノ、ジ、トリハロゲン置換メチル基が。トリアジン環に結合した。トリアジン誘導体であり、例えば、若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924, (1969)、米国特許3,982,247号明細書、D. C. Schoof et al, J. Org. Chem., 39, 1527, (1974)に記載の化合物があげられる。具体的には、2,4,6-トリス(トリクロルメチル)-トリアジン、2-メチル-2,6-ビス(トリクロルメチル)-トリアジン、3-フェニル-2,6-ビス(トリクロルメチル)-トリアジン、3-(p-トルフェニル)-2,6-ビス(トリクロルメチル)-トリアジン、2-(2,4-ジクロルフェニル)-2,6-ビス(トリクロルメチル)-トリアジン、3-(p-ブロムフェニル)-2,6-ビス(トリクロルメチル)-トリアジン、2-(p-トリル)-2,6-ビス(トリクロルメチル)-トリアジン、3-(p-メトキシフェニル)-2,6-ビス(トリクロルメチル)-トリアジン、2-ロープロピ

ル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-オートリアジン、3-(α, β -トリクロルエチル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-オートリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-オートリアジン、2,4,6-トリリス(ジクロルメチル)-オートリアジン、2,4,6-トリリス(モノクロルメチル)-オートリアジン、2-(p-メトキシエチル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-オートリアジン、2,4,6-トリリス(トリブロムメチル)-オートリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリブロムメチル)-オートリアジン、2,4,6-トリリス(ジブロムメチル)-オートリアジン、2-メトキシ-4,6-ビス(トリブロムメチル)-オートリアジン、2-アミノ-4,6-ビス(トリブロムメチル)-オートリアジン、2-ビベリジノ-4,6-ビス(トリブロムメチル)-オートリアジン、等があげられる。特に好適には、2,4,6-トリリス(トリクロルメチル)-オートリアジン、2-フェニル-4,6-ビス(トリタ

ロルメチル)-オートリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-オートリアジン、2,4,6-トリリス(トリブロムメチル)-オートリアジン等があげられる。これらは、上記文献に従つて、対応するニトリル化合物を臭化アルミニウムと塩化水素の存在下で反応させるか、対応するイミデートを塩基として合成することができる。

本発明の光重合開始系は前述の(a)、(b)二成分の組合せによりはじめて顕著な効果を生じ得るが、その使用割合は重む比で1:10ないし10:1の範囲、好ましくは1:5ないし5:1までの範囲である。また本発明の光重合性組成物に含まれる光重合開始系は、エチレン性不飽和二重結合を少なくとも1個有する付加可能な化合物に対して重量比率で2/3ないし3/3であり、好ましくは2/3ないし3/3の範囲である。

次に本発明の光重合性組成物の第2の必須成分であるエチレン性不飽和二重結合を少なくと

も1個有する付加可能な化合物について説明する。

該化合物は、光重合性組成物が活性光線の照射を受けた場合、第1の必須成分である光重合開始系の充分な生成物の作用により付加可能することにより硬化し実質的に不溶化をもたらすようなエチレン性不飽和二重結合を有する単合体、または、何個もしくは主鎖にエチレン性不飽和二重結合を有する重合体である。なお、本発明における単合体の意味するところは、所定の分子物質に相対する概念であつて、従つて、該単合体以外に二合体、三合体、オリゴマーをも包含するものである。

エチレン性不飽和結合を有する単合体としては例えば不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸と脂肪族ポリヒドロキシ化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と芳香族ポリヒドロキシ化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と多価カルボン酸及び前述の脂肪族ポリヒドロキシ化合物、芳香族ポリヒドロキシ化合物等の多価ヒドロキ

シ化合物とのエステル化反応により得られるエステル等が挙げられる。

不飽和カルボン酸の具体例としてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸などがある。

脂肪族ポリヒドロキシ化合物としては例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール等の二価アルコール類、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセロール等の三価アルコール、ペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール等の四価以上のアルコール類、ジヒドロキシマレイン酸等の多価ヒドロキシカルボン酸類がある。

芳香族ポリヒドロキシ化合物としてはハイドロキノン、レゾルシン、カテコール、ピロガロール等がある。

多価カルボン酸としては、フタル酸、イソフ

タル酸、テレフタル酸、テトラクロルフタル酸、トリメリツト酸、ピロメリツト酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、テトラヒドロフタル酸等がある。

脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル具体例としては、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリペンタエリスリトールオクタアクリレート、グリセロールジアクリレート等のアクリル酸エステル、トリエチレングリコールジメタクリレート、

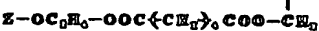
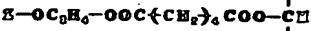
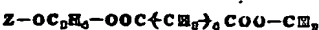
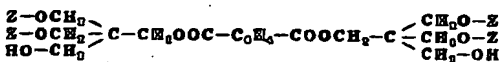
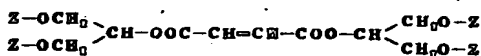
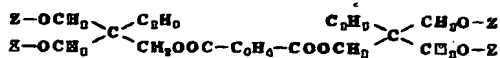
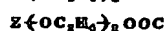
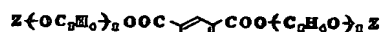
テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールテトラメタクリレート、トリペンタエリスリトールオクタメタクリレート、エチレングリコールシメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート等のメタクリル酸エステル、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1,2-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールトリイタコネート等のイタコン酸エステル、エチレングリコールジクロトネート、ジエチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリ

トールテトラクロトネート等のクロトン酸エステル、エチレングリコールジマレエート、トリエチレングリコールジマレエート、ペンタエリスリトールジマレエート等のマレイン酸エステルがある。

芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては、ハイドロキノンジアクリレート、ハイドロキノンジメタクリレート、レゾルシンジアクリレート、レゾルシンジメタクリレート、ピロガロールトリアクリレート等が挙げられる。

不飽和カルボン酸と多価カルボン酸及び多価ヒドロキシ化合物とのエステル化反応により得られるエステルとしては必ずしも単一物ではないが代表的な具体例を幾つに記す。式中のZはアクリロイル基またはメタクリロイル基を示す。

図 1



その他本発明に用いられるエチレン性不飽和二官能結合を有する化合物の例としてはアクリルアミド、エチレンビスアクリルアミド、ヘキサメチレンビスアクリルアミド等のアクリルアミド類、エチレンビスメタクリルアミド、ヘキサメチレンビスメタクリルアミド等のメタクリルアミド類、フタル酸ジアルキル、マロン酸ジアルキル、フマル酸ジアルキル、トリアルキルイソシアヌレート等のアルキルエステル類、ジビニルアジレート、ジビニルフタレート、エチレングリコールジビニルエーテル等のビニール含有化合物が挙げられる。

主としてエチレン性不飽和結合を有する化合物は例えば不飽和二価カルボン酸とジヒドロキシ化合物との縮合反応により得られるポリエステル、不飽和二価カルボン酸とジアミンとの縮合反応により得られるポリアミド等がある。本発明で使用されるこれらの化合物は、通常、

10000～100000の分子量を有する。不飽和二価カルボン酸としてはマレイン酸、フマ-

ル酸メタクリレート、フタル酸メタクリレート、ステレン、塩化ビニリデン、酢酸ビニル等の共重合体、エポキシヒドリンと2,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとの反応により得られるポリエーテル、ポリ(4-ヒドロキシステレン)、ポリ(N-メテロールアクリルアミド)などが挙げられる。

以上記載したエチレン性不飽和二官能結合を少なくとも1個有する付加可能な化合物の内、アクリル酸エステル類またはメタクリル酸エステル類の化合物が特に好適に使用される。

本発明の光重合性組成物は前記した光重合開始剤とエチレン性不飽和結合を有する化合物とを必須成分として含有するが、本組成物の改質、光硬化後の物性改質のために結合剤として有機分子物質を更に添加することが出来る。結合剤は増粘性、皮膜形成性、現像性、接合性等改質目的に応じて適宜選択すればよい。具体的には例えば水系現像性改質には(メタ)アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、部分エステル

類などが挙げられる。酸にエチレン性不飽和結合を有する化合物は酸に不飽和結合をもつ二価カルボン酸例えばイタコン酸、α-メチルイタコン酸、γ-メチルイタコン酸、プロピリデンコハク酸、α-エチリデングルタン酸、エチリデンマロン酸、プロピリデンマロン酸等とジヒドロキシ化合物との縮合反応により得られるポリエステル、ジアミンとの縮合反応により得られるポリアミド等がある。また酸にヒドロキシ基やハロゲン化メチル基の如き反応活性を有する官能基をもつ化合物と(メタ)アクリル酸、クロトン酸の様な不飽和カルボン酸との高分子反応により得られるポリマーも好適に使用し得る。前記の反応活性を有する官能基をもつ化合物としてはポリビニルアルコール、ビニルアルコールと酢酸ビニルとの共重合体、ビニルアルコールとアクリロニトリル、ステレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等との共重合体、ポリエポキシヒドリン、γ-ヒドロキシエチルメタクリレートとアクリロニトリル、メ-

化マレイン酸共重合体、酸にカルボキシル基を有する反応性セルロース変性物、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン等があり、皮膜強度、接合性の改質にはエポキシヒドリンとビスフェノールAとのポリエーテル、可溶性ナイロン、ポリメチルメタクリレートの様なポリメタクリル酸アルキルやポリアクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキルとアクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ステレン等の共重合体、アクリロニトリルと塩化ビニル、塩化ビニリデンとの共重合体、塩化ビニリデン、塩素化ポリオレフィン、塩化ビニルと酢酸ビニルとの共重合体、ポリ酢酸ビニル、アクリロニトリルとステレンとの共重合体、アクリロニトリルとブタジエン、ステレンとの共重合体、ポリビニルアルコールエーテル、ポリビニルアルコールケトン、ポリステレン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエチレンテレフタレートイソフタレート、アセチルセルロースポリビニルブチラール等を挙げ

ることが出来る。これらの結合剤はエチレン結合を有する化合物に対し重量比で500以下、好ましくは300以下の範囲で添加混合することが出来る。

本発明の充て合性組成物は必要に応じて更に顔料防止剤、着色剤、可塑剤、界面係合剤、平版剤、塗布助剤等添加することが出来る。

顔料防止剤としては例えばハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ピロガロール、カテコール、3,6-ジメチル-2-ナフトール、p-クレゾール、p-ナフトールなどがあり、着色剤としては例えばフタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料、トリフェニルメタン系染料、アゾ系染料、アントラキノン系染料がある。これら顔料防止剤や着色剤の添加量はエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の結合剤との合計重量に対し顔料防止剤が0.01以下ないし3以下、着色剤0.01以下ないし10以下が好ましい。可塑剤としては例えばジオクタールフタレート、ジドデシルフタレ

ート、^シジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレート、トリエチレングリコールジカプリレート、ジメチルグリコールフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクタールアジベート、ジブチルアジベート、ジブチルセバケート、ジブチルマレエート、トリアセチルグリセリン等がありエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と結合剤との合計重量に対し5以下添加することが出来る。

本発明の光重合性組成物は溶剤にて感光材料を形成するかまたは適当な溶剤に溶解して溶液となしこれを支持体上に塗布、乾燥して感光材料を形成する。溶剤としては例えばメチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピオン酸エチル、トルエン、キシレン、ベンゼン、モノクロロベンゼン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、トリクロロエタン、ジメチルホルムアミド、メチルセロソルフ、エチルセロソルフ、テトラヒドロフラン、ベンツ

オン、メタノール、エタノール、プロパノール等がある。

本発明の光重合性組成物を用いて感光材料を形成する際に適用される支持体としては例えばアルミニウム、マグネシウム、銅、亜鉛、クロム、ニッケル、炭等の金属またはそれらを主成分とした合金のシート、上質紙、アート紙、銅版紙の様な紙類、ガラス、セラミックスの如き無機シート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリメチルメタクリレート、塩化ビニル、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、ポリスチレン、6-ナイロン、6,6-ナイロン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートブタレートの様なポリマーシートなどがある。これらの支持体は感光剤の両面に適用する場合もあり、また感光強度を調節する為に表面処理を施してもよい。

また本発明の充て合性組成物はさらに必要による感度低下や保存安定性の劣化等の悪影響を防止する為の公知技術、例えば、感光層上に銅

離可能な透明カバーシートを設けたり酸不透過性の小さいロウ状物質、水溶性、又はアルカリ水溶性ポリマー等による被覆層を設けることも出来る。

本発明の組成物に適用し得る感光光源としてはカーボンアーク、高圧水銀燈、キセノンランプ、メタルハライドランプ、蛍光ランプ、タンタステンランプ、アルゴンイオンレーザー、ヘリウムカドミウムレーザー、クリプトンレーザー等180nm以上の紫外線、可視光線を含む汎用の光源を好適に使用し得る。

本発明の充て合性組成物は広範囲を応用分野に有用であつて例えば平版、凹版、凸版、レーザー照版用の印刷版等の作成、プリント配線やICの作成の為のフォトレジスト、レリーフ^面図や微細な等の面像形成、光硬化のインク、白剤、硬化剤等利用出来るが特に可視光線の充て合性を用いる応用分野に有効である。

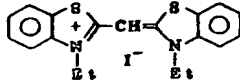
以下、本発明を実施例ならびに比較例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に

限定されるものではない。

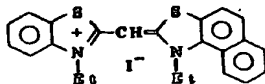
なお、光重合開始系の成分は次の番号により
記載した。

式中、Moはメチル基を示し、Etはエチル基
を示す。

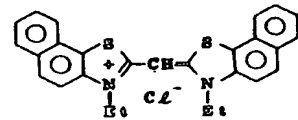
I - a



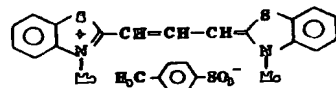
I - b



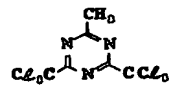
I - c



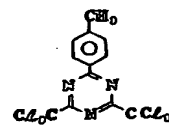
I - d



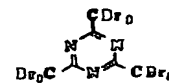
II - b



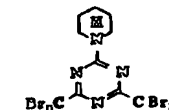
II - c



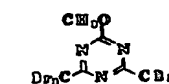
II - d



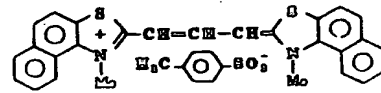
II - e



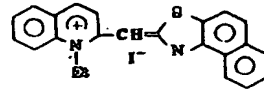
II - f



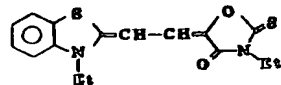
I - o



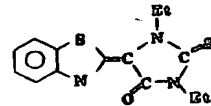
I - v



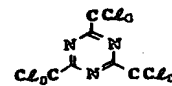
I - o



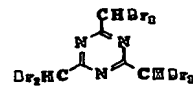
I - t



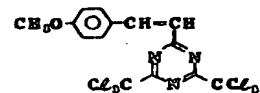
II - o



II - o



II - b



II - v



実施例1~9、比較例1~6

ポリメチルメタクリレートDBE-83(三
レイオン社製)を常法により0.001g部分加水
分解して得たメチルメタクリレート/メタクリ
ル酸共重合体(結合剤)2.9gおよびβ-エ
リスリトールトリアクリレート(大阪有機化学
工業社製)6.0g、D-メトキシフェノール
1.0gをメチルエチルケトン80gに溶解し、

光照射を中止した。

この感光性組成物に示す光重合開始系を0.1gずつ添加し、室温で不溶分がひく場合はこれをデカントで除去した。得られた感光性を、砂目立てかつ酸化を施したアルミニウムシート上にホワラーを用いて感光膜厚30μm/4mmとなる様に塗布し、次いで60℃、3分間乾燥した。その表面に更にポリビニルアルコール0.5（日本合成社製）を塗布し水溶液をホワラーを用いて感光膜厚30μm/4mmとなるように塗布し試料を作成した。得られた試料に、ステップダブレット（イーストマンコダック社製）を1枚おきセノンランプ光線から干渉フィルター（共に京芝ガラス社製）の両方を通して得られる490nm波長の光線（光強度3.00/m²）を60秒間照射した。次いでブチルセロソルブ9:1、ケイ酸ナトリウム/直塩基を含む水溶液を用いて未反応部を溶解除去し得られた光硬化部だけの波長により感度を測定した。結果を表3に示す。

実施例10～19、比較例7～13

実施例1において感光条件として436nmの波長の光線を用いた以外は同実施例の方法により評価した。結果を表3に示す。

表 3

	光重合開始系		感 度 (%)
	成分(a)	成分(b)	
実施例10	I-a	II-a	5
〃 11	I-b	〃	5
〃 12	I-a	〃	12
〃 13	〃	II-b	12
〃 14	〃	II-c	12
〃 15	〃	II-d	10
〃 16	〃	II-e	6
〃 17	〃	II-f	9
〃 18	〃	II-g	8
〃 19	〃	II-h	9
比較例7	I-e	II-a	似てきず
〃 8	I-a	〃	3
〃 9	I-b	〃	似てきず
〃 10	I-a	II-e	1
〃 11	—	II-a	似てきず
〃 12	I-b	—	似てきず

した。結果を表3に示す。

表 2

	光重合開始系		感 度 (%)
	成分(a)	成分(b)	
実施例1	I-a	II-a	8
〃 2	〃	II-b	8
〃 3	〃	II-c	8
〃 4	〃	II-d	6
〃 5	〃	II-e	3
〃 6	〃	II-f	9
〃 7	〃	II-g	9
〃 8	〃	II-h	5
〃 9	I-d	II-a	6
比較例1	I-e	II-a	似てきず
〃 2	I-b	〃	似てきず
〃 3	I-a	II-e	似てきず
〃 4	—	II-a	似てきず
〃 5	I-a	—	1
〃 6	I-d	—	似てきず

実施例20、21、比較例14、15

実施例1において感光条件として600nmの波長の光線を用い感光時間を3倍とした以外は同実施例の方法により評価した。結果を表4に示す。

表 4

	光重合開始系		感 度 (%)
	成分(a)	成分(b)	
実施例20	I-d	II-a	6
〃 21	I-a	〃	5
比較例14	—	〃	似てきず
〃 15	I-d	—	似てきず

実施例22～25、比較例16～18

実施例1において感光条件として100nmの波長を3回照射水を10秒間照射した以外は同実施例の方法により評価した。結果を表5に示す。

特開昭58- 29803(40)

表 4

	光重合開始系		感度 (段)
	成分(a)	成分(b)	
実施例 22	I - b	II - a	6
" 23	I - a	"	8
" 24	"	II - b	7
" 25	"	II - a	8
比較例 19	-	II - a	像できず
" 16	I - b	-	像できず
" 17	I - a	-	3
" 18	I - b	II - a	像できず

ントで除去した。得られた感光性を、砂目立てかつ陽極酸化を施したアルミニウムシート上にホワラーを用い乾燥膜厚20mg/dm²となる様に塗布し、次いで60℃、3分間乾燥した。得られた試料にステップタブレット(イーストマンコダック社製)を置き、露光を真空に引いて300W高圧水銀燈を光源として8分間露光した。次いでベンジルアルコール35g、テトラヒドロフルフリルアルコール20g、85%リン酸4g、グリセリン2g、水28gよりなる液体で未露光部を溶解除去し得られた光硬化樹脂の感度により感度を測定した。結果を表5に示す。

表 5

	光重合開始系		感度 (段)
	成分(a)	成分(b)	
実施例 26	I - b	II - a	5
" 27	I - a	"	9
比較例 19	-	"	像できず
" 20	I - b	-	像できず

実施例 26、27、比較例 19、20

シアリルフタレートポリマー グラフエタイプ(大阪ロビ社製)89g、p-メトキシフェノール18gをメチルエチルケトン80gに溶解し感光液原液を調製した。この感光液原液に表5に示す光重合開始系を0.25gずつ添加し、室温で不混分がある場合は、これをデカ

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINE(S) OR MARK(S) ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.